

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-015123

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/96

H01M 8/10

(21)Application number : 11-186030

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1999

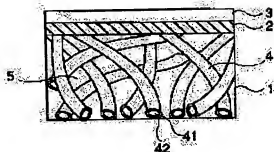
(72)Inventor : SUZUKI SHUICHI  
YASUO KOJI  
YONEZU IKURO

## (54) ELECTRODE SUBSTRATE AND ELECTRODE FOR FUEL CELL AND FUEL CELL USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode substrate for a fuel cell capable of suppressing hindrance of gas supply caused by clogging of water, and to provide a fuel cell improving output performance.

SOLUTION: In a fuel cell using this electrode substrate, an electrode catalytic layer 2 is formed on the surface of the electrode substrate 1, and the electrode catalytic layer 2 is bonded to a polymer solid electrolytic film 3. The electrode substrate 1 is constituted by hollow fibers 4 woven in a cross pattern. The hollow fibers 4, for example, have hollow parts 42 with diameter of several  $\mu\text{m}$  to several hundreds  $\mu\text{m}$ , which pass the hollow fibers, inside of external cylinder parts 41 made of polymer material having conductivity on their surfaces. Moreover, there are many gaps 5 between the hollow fibers 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-23191

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.11.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-15123

(P2001-15123A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/96		H 0 1 M 4/96	B 5 H 0 1 8
8/10		8/10	M 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-186030

(22) 出願日 平成11年6月30日 (1999.6.30)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 鈴木 修一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 安尾 耕司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100111383

弁理士 芝野 正雅

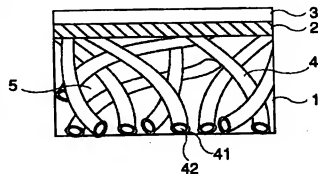
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極基体、燃料電池用電極及びこれを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 水詰まりによるガス供給の阻害を抑制することのできる燃料電池用電極基体を提供すると共に、出力特性の向上した燃料電池を提供する。

【構成】 中空繊維4からなることを特徴とする燃料電池用電極基体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中空繊維からなることを特徴とする燃料電池用基体。

【請求項 2】 前記中空繊維が、導電性を有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用電極基体。

【請求項 3】 前記中空繊維は、表面に導電性物質が付着された高分子繊維からなることを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池用電極基体。

【請求項 4】 前記中空繊維が、カーボンからなることを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池用電極基体。

【請求項 5】 前記中空繊維は、中空部内壁が外表面よりも高い親水性を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の燃料電池用電極基体。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の燃料電池用電極基体の表面に、電極触媒層が設けられたことを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 7】 固体高分子からなる電解質膜の一方の面にアノードが、他方の面にカソードが夫々配されると共に、前記アノード及びカソードに夫々燃料ガス及び酸化剤ガスが供給されることにより発電する燃料電池であって、前記アノード及びカソードは夫々電極基体の表面に電極触媒層が配せられてなり、

少なくとも前記カソード側の電極基体が中空繊維からなることを特徴とする燃料電池。

【請求項 8】 前記中空繊維が、導電性を有することを特徴とする請求項 7 記載の燃料電池。

【請求項 9】 前記中空繊維が、表面に導電性物質が付着された高分子繊維からなることを特徴とする請求項 8 記載の燃料電池。

【請求項 10】 前記中空繊維が、カーボン繊維からなることを特徴とする請求項 8 記載の燃料電池。

【請求項 11】 前記中空繊維は、内空部内壁が外表面よりも高い親水性を有することを特徴とする請求項 7 乃至 10 のいずれかに記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池用の電極基体及びこれを用いた燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、エネルギー変換効率が高く、且つ発電反応によって有害物質を発生しない燃料電池が注目されており、斯かる燃料電池の 1 つとして 100℃程度の低温で動作する固体高分子型燃料電池が知られている。

【0003】図 3 は、斯かる固体高分子型燃料電池の発電原理を示す概念図であって、イオン導電性を有する固体高分子からなる電解質膜 21 の両側にアノード 22 及びカソード 23 が夫々配置され、更にその外側にアノード室 24 とカソード室 25 とが夫々配置されて単セル 10 が構成されている。また、アノード 22 とカソード 2

3 とは外部回路 26 を介して互いに接続されている。

【0004】アノード 22 においてはアノード室 24 に供給された燃料ガス中に含まれる水素  $H_2$  が水素イオン  $H^+$  と電子  $e^-$  に分解され、このうち水素イオン  $H^+$  は電解質膜 21 の内部を、該電解質膜 21 中の水分子と水和した形でカソード 23 に向かって移動し、電子  $e^-$  は外部回路 26 を通ってカソード 23 に流れる。

【0005】カソード 23 では、カソード室 25 に供給された酸化剤ガスに含まれる酸素  $O_2$  が、上述の様にアノード 22 から移動してきた水素イオン  $H^+$  及び電子  $e^-$  と反応して起電力が生じると共に、水素と酸素とから反応生成水が生成される。この反応生成水は、カソード 23 内を通過してカソード室 25 に排出され、このカソード室 25 から外部に排出される。

【0006】斯かる燃料電池の単セル 10 は、具体的には次の様に構成されている。図 4 に示す分解斜視図を参照して、11 はパーフルオロスルホンカーボン酸等のイオン導電性を有する固体高分子からなる電解質膜であり、該電解質膜 11 の両側にはアノード 12 及びカソード 13 が夫々配されている。これらアノード 12 及びカソード 13 は、図 5 の要部拡大断面図に示す如く、電極基体 A の表面に電極触媒層 B が設けられて構成されており、そして電極触媒層 B を上記電解質膜 11 側として配置されている。

【0007】14 は複数本の燃料ガス供給溝 19 が凹設されたアノード側導電性プレートであり、さらにその外側に導電性且つガス不透過性を有するセパレート 16 が配置されている。17 は複数本の酸化剤ガス供給溝 18 が凹設されたカソード側導電性プレートである。

【0008】そして、以上の様に構成された単セル 10 における、アノード側導電性プレート 14 に凹設された燃料ガス供給溝 19 に燃料ガス 33 を供給し、カソード側導電性プレート 17 に凹設された酸化剤ガス供給溝 18 に酸化剤ガス 31 を供給することにより、起電力が生じる。尚、単セル 10 で生じる起電力はそれ程大きくないため、通常は単セル 10 が複数個積層され、電氣的に直列接続された状態で使用される。

【0009】ところで、前述したようにアノード 12 で発生した水素イオンは電解質膜 11 中に含まれる水分子と水和した状態で該電解質膜 11 中をカソード 13 に移動するため、従って、電解質膜 11 は湿潤されて使用される必要がある。カソード 13 では前述したように反応生成水が生成されるが、この反応生成水だけでは電解質膜 11 の加湿には不十分である。このため、従来は燃料ガス或いは酸化剤ガスのいずれか一方又は両方を外部で加湿した状態で単セルに供給し、これらのガス中に水蒸気の形で含まれている水分により電解質膜 11 を加湿している。或いは、燃料ガスと共に液体の状態の水を直接単セル 10 内に供給し、この水により電解質膜 11 を加湿している（気液混合供給方式）。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、固体高分子型燃料電池においては、燃料ガス供給溝 19 に供給された燃料ガス 33 や、酸化剤ガス供給溝 18 に供給された酸化剤ガス 31 は、夫々電極基体 A を介してアノード或いはカソードの電極触媒層 B に供給され、この電極触媒層 B で前述したような反応が生じる。従って、電極基体 A には燃料ガスや酸化剤ガスを通過させることのできるガス透過性が要求される。

【0011】また、カソード 13 では反応生成水が生成されるが、この反応生成水はカソード 13 を通過して酸化剤ガス供給溝 18 に排出される。さらに、燃料ガス或いは酸化剤ガス中に水蒸気或いは液体状の形で含まれる加圧のための水分も、アノード 12 やカソード 13 を透過して電解質膜 11 に供給される。従って、電極基体 A には水透過性も要求される。

【0012】加えて、電極基体 A は当然のことながら電極としての機能も有するために、導電性も要求される。

【0013】このように、電極基体 A にはガス透過性、水透過性及び導電性を有することが要求されている。そして、従来は、斯かる要求を満たすために、電極基体はカーボンペーパーに代表される炭素製の導電性多孔体から構成されている。この導電性多孔体は、およそ数  $\mu\text{m}$  ～数十  $\mu\text{m}$  径の気孔を多数有しており、この気孔を通じてガスや水が透過することができる。尚、カーボンペーパーは親水性を有しているで、気孔に水詰まりが生じないよう、通常はフッ素樹脂などで撥水处理が施されている。

【0014】然し乍ら、燃料電池の出力密度が高い場合、カソードで生成される生成水の量が増加し、このため上記の様に撥水处理が施されていたとしても電極基体中の気孔に水詰まりが生じ、酸化剤ガスの供給が阻害されて出力特性が低下してしまう。

【0015】また、前述した気液混合供給方式の場合、液体状の水を燃料ガスと共に単セルに供給しているが、燃料電池の運転状況によっては電解質膜の乾燥を防ぐために多量の水を供給する必要があり、このような場合にもアノードにおける電極基体中の気孔に水詰まりが生じ、燃料ガスの供給が阻害されて出力特性が低下してしまう。

【0016】従って、本願は斯かる水詰まりによるガス供給の阻害を抑制することのできる燃料電池用電極基体を提供すると共に、出力特性の向上した燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0017】

【課題を解決するための手段】上記従来の課題を解決するために、本発明燃料電池用電極基体は、中空繊維からなることを特徴とし、前記中空繊維が、導電性を有することを特徴とする。

【0018】また、前記中空繊維は、表面に導電性物質

が付着された高分子繊維、或いはカーボンからなることを特徴とする。

【0019】さらには、前記中空繊維は、中空部内壁が外表面よりも高い親水性を有することを特徴とする。

【0020】また、本発明燃料電池用電極は、上記の燃料電池用電極基体の表面に、電極触媒層が設けられたことを特徴とする。

【0021】また、本発明燃料電池は、固体高分子からなる電解質膜の一方の面にアノードが、他方の面にカソードが夫々配されると共に、前記アノード及びカソードに夫々燃料ガス及び酸化剤ガスが供給されることにより発電する燃料電池であって、前記アノード及びカソードは夫々電極基体の表面に電極触媒層が配されてなり、少なくとも前記カソード側の電極基体が中空繊維からなることを特徴とし、前記中空繊維が、導電性を有することを特徴とする。

【0022】さらに、前記中空繊維が、表面に導電性物質が付着された高分子繊維、或いはカーボン繊維からなることを特徴とする。

【0023】加えて、前記中空繊維は、内空部内壁が外表面よりも高い親水性を有することを特徴とする。

## 【0024】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0025】本発明に係る燃料電池用電極基体は中空繊維から構成される。この中空繊維としては、例えばポリアクリルニトリル、セルロース或いはポリプロピレン等の高分子材料からなる中空繊維を用いることができる。さらに、これらの高分子材料からなる中空繊維に導電性を付与するためには、その中空繊維の表面に、カーボンや銅或いはその他の金属からなる導電性材料を付着させることと良い。或いは、上記高分子材料からなる中空繊維を炭化させて導電性を付与しても良い。そして、この中空繊維を例えばクロス状に編み込むことにより、本発明の燃料電池用電極基体が製造される。

【0026】図 1 の拡大断面図に示す如く、本発明電極基体を用いた燃料電池にあつては、電極基体 1 の表面に電極触媒層 2 が設けられ、この電極触媒層 2 が固体高分子からなる電解質膜 3 に被着される。電極基体 1 は中空繊維 4 がクロス状に編み込まれて構成されている。中空繊維 4 は、例えば表面に導電性が付与された高分子材料からなる外筒部 4.1 の内部に、該中空繊維 4 を長さ方向に貫通する、数  $\mu\text{m}$  ～数百  $\mu\text{m}$  程度の径の中空部 4.2 を有している。さらに、中空繊維 4 同士の間にも多数の空隙 5 を有している。

【0027】このように、本発明に係る電極基体 1 にあつては、該電極基体 1 を厚さ方向に貫通するように、中空部 4.2 から構成される経路と、空隙 5 から構成される経路の二つの経路を有している。このうち中空部 4.2 から構成される経路はその径が数  $\mu\text{m}$  ～数百  $\mu\text{m}$  程度と小

5  
 さいために毛細管現象により水が通過する経路として作用し、一方空隙 5 から構成される経路はガスが通過する経路となる。従って、本発明によれば電極基体が水通過用の経路とガス通過用の経路とを分離して備えることとなり、水詰まりが生じてガスと水とは異なる経路を通過するため、ガスの供給が阻害されることがない。

【0028】例えば、本発明に係る電極基体 1 をカソードに用いた場合、カソードで生成された反応生成水は電極基体 1 中の中空部 4 2 から構成される経路を通過し、酸化剤ガスの供給経路に排出され、そしてこの供給経路から外部に排出される。一方、酸化剤ガスは電極基体 1 中の空隙 5 から構成される経路を通じて電極触媒層 2 に供給され、反応に供される。

【0029】また、気液混合供給方式で液体状の水を燃料ガスと共に単セルに供給する場合、アノードにも本発明に係る電極基体 1 を用いると良い。この場合、燃料ガスと共に供給された液体状の水は、電極基体 1 中の中空部 4 2 から構成される経路を通過して電極触媒層 2 に供給され、この電極触媒層 2 を介して電解質膜 3 の裡側に供給される。一方燃料ガスは電極基体 1 中の空隙 5 からなる経路を通過して電極触媒層 2 に供給され、反応に供される。

【0030】いずれの場合においても、水は電極基体 1 中の中空部 4 2 から構成される経路を通過し、ガスは空隙 5 から構成される経路を通過する。そして、このように水が通過する経路とガスが通過する経路とが互いに分離しているため、水詰まりが生じてこの水詰まりによりガスの拡散が妨げられる虞がない。

【0031】また、中空部 4 2 の内壁の親水性を外周部 4 1 の外表面よりも大きくすることにより、水が中空部 4 2 の内部を流れ易くすることができるので、さらに効果的である。

【0032】(実施例 1) 内径が約 200  $\mu\text{m}$ 、外径が約 300  $\mu\text{m}$  のポリアクリル系中空繊維をクロス状に織りこみ、電極基体シートを作製した。そして、この電極基体シートに導電性を付与するため、バインダーとなるフェノール樹脂と炭素粉末とをエタノールで混合してなるスラリーを電極基体シート表面に塗布し、予備乾燥を行った後に 200  $^{\circ}\text{C}$  の温度で熱処理を施し、導電性を有する中空繊維からなる本発明の電極基体を作製した。

【0033】次いで、この電極基体をポリテトラフルオロエチレン分散溶液に浸漬後、熱処理を施すことにより電極基体に撥水性を付与した。

【0034】そして、この電極基体に電極触媒と固体高分子電解質の溶液（商品名 Nafion 溶液）との混合物をスクリーン印刷法により塗布し、電極面積 100  $\text{cm}^2$ 、白金担持量 0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  のアノード及びカソードを作製した。尚、アノード用の電極触媒としては白金とルテニウムを 1 : 1 の原子数比で担持した炭素粒子

を用い、カソード用の電極触媒としては白金を担持した炭素粒子を用いた。

【0035】最後に、固体高分子からなる電解質膜（商品名 Nafion 112）をアノード及びカソードの間に挟み、ホットプレスにより接合した。そして、アノード及びカソードの外側に、夫々多孔隙カーボンからなるアノードプレート及びカソードプレートを配することにより、図 4 に示す構造の燃料電池を作製した。

【0036】(実施例 2) 電極基体に撥水性を付与する工程において、ポリテトラフルオロエチレン分散溶液に浸漬する代わりに該分散溶液を電極基体にスプレーし、熱処理を行うことにより撥水性を付与した。実施例 1 の工程によれば中空繊維の中空部内壁まで撥水性が付与されるのに対し、本実施例では中空繊維の外表面にのみ撥水性が付与される。従って、本実施例によれば、中空繊維における中空部内壁の親水性を外表面よりも大きくすることができる。そして、この電極基体を用いて実施例 1 と同一の方法で実施例 2 の燃料電池を作製した。

【0037】(比較例) 電極基体として従来のカーボンペーパーを用いた以外は、実施例 1 と同一の工程で比較例の燃料電池を作製した。

【0038】これら実施例 1、2 及び比較例の燃料電池を、電池温度 80  $^{\circ}\text{C}$  の条件で、アノードに水素と液体状の水（50  $\text{cc}/\text{min}$ ）を、またカソードに空気を夫々供給し、電流密度 1  $\text{A}/\text{cm}^2$  で発電させたときの出力電圧の経時変化を図 2 に示す。尚、水素利用率及び空気利用率は夫々 70%、50% である。

【0039】図 2 から明らかに、比較例の燃料電池よりも実施例 1、2 の燃料電池の方が時間経過に伴う出力電圧の低下が小さいことがわかる。また、実施例 1 と 2 とを比べると、中空繊維における中空部内壁の親水性を外表面よりも高とした実施例 2 の燃料電池のほうが、長時間経過後も高い出力電圧を得られることが明らかである。

【0040】以上の様に、本発明にあつては電極基体が中空繊維から構成されている。従って、電極基体中には中空繊維の中空部から構成される経路と、中空繊維同士の間隙に存在する空隙から構成される経路との 2 つの経路が存在することとなる。そして、このうち中空部からなる経路はその径が小さいことから毛細管現象により水が移動する経路となり、一方空隙から構成される経路はガスが通過する経路となる。従って、ガスの流れる経路と水が流れる経路とがこのように分離して存在するので、例えば水詰まりが生じたとしても、この水詰まりによりガスの拡散が阻害されることが抑制でき、出力特性の低下を低減することができる。

【0041】尚、中空繊維からなる電極基体は、液体状の水が通過する箇所だけに設けるとよい。具体的には、反応生成水が生成されるカソードに本発明の電極基体を用いることが好ましい。また、気液混合供給方式を用いて液

7

体状の水をアノード側に直接供給する場合にあっては、アノードの電極基体にも本発明の電極を用いると良い。

【0042】また、上記の実施例においては高分子材料からなる中空繊維を用いた例について説明したが、これに限らず例えばカーボンナノチューブを中空繊維として用いることもできる。この場合にはカーボンナノチューブ自体が導電性を有しているので、高分子材料を用いた場合の様に導電性材料を付着させる必要がなく、そのままの状態でも燃料電池用電極基体を作製することができる。

【0043】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明によれば、水詰まりによりガスの拡散が阻害されることを抑制することができ、従って高い出力特性を有する燃料電池を提供\*

\* することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る電極基体を説明するための拡大断面図である。

【図2】本発明に係る燃料電池の出力電圧の経時変化を示す特性図である。

【図3】固体高分子型燃料電池の発電原理を示す概念図である。

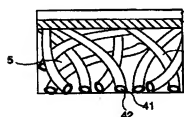
【図4】固体高分子型燃料電池の分解斜視図である。

【図5】固体高分子型燃料電池の要部拡大断面図である。

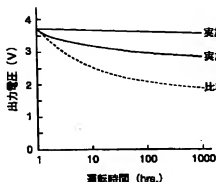
【符号の説明】

1…電極基体、2…電極触媒層、3…電解質膜、4…中空繊維、5…空隙、41…外筒部、42…中空部

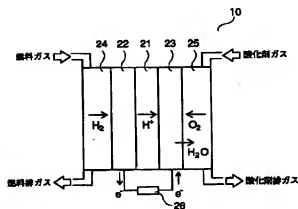
【図1】



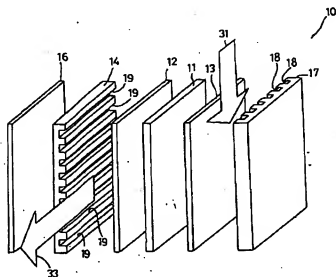
【図2】



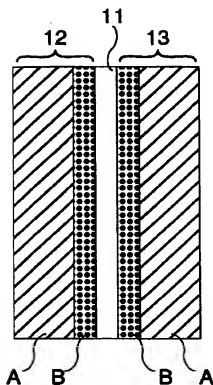
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 CC06 DD05  
EE02 EE05 EE16  
5H026 AA06 CC03 CX02